日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2002年11月15日

10 FEB 2004 WIPO PCT

RECEIVED

出 願 番 号 Application Number:

特願2002-332672

[ST. 10/C]:

[JP2002-332672]

出 願 人 Applicant(s):

栗田工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年 1月15日





【書類名】

特許願

【整理番号】

P-10838

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

B01D 61/48

CO2F 1/469

【発明者】

【住所又は居所】

東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田工業株式会社

内

【氏名】

三輪 昌之

【発明者】

【住所又は居所】

東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田工業株式会社

内

【氏名】

佐藤 伸

【発明者】

【住所又は居所】

東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田工業株式会社

内

【氏名】

森部 隆行

【特許出願人】

【識別番号】

000001063

【氏名又は名称】

栗田工業株式会社

【代理人】

【識別番号】

100086911

【弁理士】

【氏名又は名称】

重野 剛

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

004787

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電気脱イオン装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 陰極と陽極との間に、複数のアニオン交換膜とカチオン交換膜とを交互に配列して濃縮室と脱塩室とを交互に形成し、該濃縮室及び脱塩室にイオン交換体を充填してなる電気脱イオン装置において、

該濃縮室内のイオン交換体のアニオン交換体/カチオン交換体充填比率が、該 脱塩室のイオン交換体のアニオン交換体/カチオン交換体充填比率よりも大きい ことを特徴とする電気脱イオン装置。

【請求項2】 請求項1において、複数の脱塩室及び濃縮室を有し、該濃縮室内のイオン交換体のアニオン交換体/カチオン交換体充填比率が75/25~95/5であることを特徴とする電気脱イオン装置。

【請求項3】 請求項1又は2において、該濃縮室のイオン交換体がイオン 交換樹脂であり、アニオン交換樹脂の架橋度が3~8%で、カチオン交換樹脂の 架橋度が5~10%であることを特徴とする電気脱イオン装置。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれか1項において、該脱塩室のアニオン交換膜の有効面積(dm^2)に対する該脱塩室の通水水量(L/h)の比が5以上であることを特徴とする電気脱イオン装置。

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれか1項において、下記①,②の条件のうちの一方又は双方を満たすことを特徴とする電気脱イオン装置。

- ① 前記脱塩室のアニオン交換膜の有効面積(dm^2)に対する該脱塩室に流入する炭酸負荷量($mg-CO_2/h$)が80以上である。
- ② 前記脱塩室のアニオン交換膜の有効面積(dm^2)に対する該脱塩室に流入するシリカ負荷量($mg-SiO_2/h$)が8以上である。

【請求項6】 請求項1ないし5のいずれか1項において、電流密度が30 $0mA/dm^2$ 以上であることを特徴とする電気脱イオン装置。

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれか1項において、該濃縮室内にアニオン交換樹脂が充填されており、該アニオン交換樹脂が熱安定性のアニオン交換樹脂であることを特徴とする電気脱イオン装置。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は電気脱イオン装置に係り、詳しくは、 CO_2 、シリカ等の弱イオン成分の負荷が高くても、優れた脱塩性能、運転安定性を得ることができる電気脱イオン装置に関する。

[0002]

【従来の技術】

従来、半導体製造工場、液晶製造工場、製薬工業、食品工業、電力工業等の各種の産業ないし研究施設等において使用される脱イオン水の製造には、陽極と陰極との間に複数のアニオン交換膜及びカチオン交換膜を交互に配列して濃縮室と脱塩室とを交互に形成し、脱塩室にアニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂との混合イオン交換樹脂や、イオン交換繊維等のイオン交換体を充填した電気脱イオン装置が多用されている(特許第1782943号、特許第2751090号、特許第2699256号)。また、濃縮室の電気抵抗を低減し、必要電流を確保するために、濃縮室にイオン交換体を充填した電気脱イオン装置も提案されている(特開2002-205069号)。

[0003]

電気脱イオン装置では、脱塩室に流入したイオンはその親和力、濃度及び移動 度に基いてイオン交換体と反応し、電位の傾きの方向にイオン交換体中を移動し 、更に膜を横切って移動し、すべての室において電荷の中和が保たれる。そして 、膜の半浸透特性のため、及び電位の傾きの方向性のために、イオンは脱塩室で は減少し、隣りの濃縮室では濃縮される。即ち、カチオンはカチオン交換膜を透 過して、また、アニオンはアニオン交換膜を透過して、それぞれ濃縮室内に濃縮 される。このため、脱塩室から生産水として脱イオン水(純水)が回収される。

[0004]

電気脱イオン装置は効率的な脱塩処理が可能であり、イオン交換樹脂のような 再生を必要とせず、完全な連続採水が可能で、極めて高純度の水が得られるとい う優れた効果を奏する。

[0005]

【特許文献1】

特許第1782943号

【特許文献2】

特許第2751090号

【特許文献3】

特許第2699256号

【特許文献4】

特開2002-205069号

[0006]

【発明が解決しようとする課題】

このような電気脱イオン装置では、 CO_2 、シリカ等の弱イオン成分の負荷が高い場合、即ち、被処理水中の CO_2 、シリカ等の弱イオン成分の濃度が高い場合や、その処理量が多い場合には、得られる脱イオン水の水質(比抵抗)が悪くなり、また、経時により電気抵抗が上昇するなど、運転安定性も悪くなるという問題がある。

[0007]

なお、特開2002-205069号には、濃縮室にイオン交換体を充填することが提案されているが、特開2002-205069号では、必要電流の確保のために濃縮室にイオン交換体等の導電体を充填しており、このため、そのアニオン交換体/カチオン交換体充填比率については特に検討されておらず、特開2002-205069号の実施例では、脱塩室内と同様に、アニオン交換樹脂:カチオン交換樹脂=7:3 (体積比)の混合イオン交換樹脂を充填している。

[0008]

本発明は上記従来の問題点を解決し、CO₂、シリカ等の弱イオン成分の負荷が高い場合でも、優れた脱塩性能と運転安定性を得ることができる電気脱イオン装置を提供することを目的とする。

[0009]

【課題を解決するための手段】

本発明の電気脱イオン装置は、陰極と陽極との間に、複数のアニオン交換膜とカチオン交換膜とを交互に配列して濃縮室と脱塩室とを交互に形成し、該濃縮室及び脱塩室にイオン交換体を充填してなる電気脱イオン装置において、該濃縮室内のイオン交換体のアニオン交換体/カチオン交換体充填比率が、該脱塩室のイオン交換体のアニオン交換体/カチオン交換体充填比率よりも大きいことを特徴とする。

[0010]

電気脱イオン装置では、前述の如く、被処理水中のカチオンはカチオン交換膜を透過し、濃縮室内に濃縮されて除去され、また、被処理水中のアニオンはアニオン交換膜を透過して濃縮室内に濃縮されて除去されるが、このとき、除去されにくい CO_2 、シリカ等の弱イオン成分は、脱塩室内の水解離で発生したOHーにより HCO_3 、 $HSiO_3$ の形態に変化し、濃縮室に排出される。

[0011]

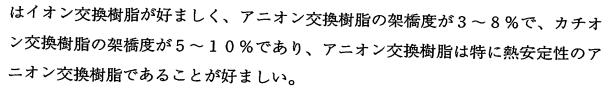
アニオン交換膜の濃縮室近傍の界面では濃度分極によりアニオン成分が最も濃縮されるが、移動しにくい HCO_3 、 $HSiO_3$ の濃度分極が大きくなりすぎると、電気抵抗が上昇したり、イオンが移動しにくくなることによる除去率の低下が起こってしまう問題がある。

[0012]

このとき、アニオン交換膜の濃縮室近傍の界面に反対電化のカチオン交換体が存在すると、アニオンの移動が遅くなるため、上記濃度分極はさらに発生しやすくなる。逆に、アニオン交換体が存在すると、アニオンの移動が速やかになり、濃度分極は発生しにくい。特に、本発明のように、濃縮室内のイオン交換体のアニオン交換体/カチオン交換体充填比率(以下「アニオン/カチオン比」と称す。)が脱塩室内のアニオン交換体のアニオン/カチオン比よりも大きいと、HCO3⁻やHSiO3⁻を含めたアニオンの移動が速やかに起こるようになる。

[0013]

本発明の電気脱イオン装置は、複数の脱塩室及び濃縮室を有する電気脱イオン装置に好適であり、濃縮室内のイオン交換体のアニオン/カチオン比は、特に75/25~95/5であることが好ましい。また、濃縮室のイオン交換体として



[0014]

本発明の電気脱イオン装置は、 CO_2 、シリカ等の弱イオン成分の負荷が高い場合でも、優れた脱塩性能と運転安定性を得ることができることから、脱塩室のアニオン交換膜の有効面積(dm^2)に対する該脱塩室の通水水量(L/h)の比が 5 以上である場合や、下記①及び/又は②の場合、

- ① 脱塩室のアニオン交換膜の有効面積(dm^2)に対する脱塩室に流入する炭酸負荷量($mg-CO_2/h$)が80以上である。
- ② 脱塩室のアニオン交換膜の有効面積(dm^2)に対する脱塩室に流入するシリカ負荷量($mg-SiO_2/h$)が8以上である。

であっても、電流密度300mA/dm2以上で脱塩性能、電気抵抗等の点で良 好な結果を得ることができる。

[0015]

【発明の実施の形態】

以下に図面を参照して本発明の電気脱イオン装置の実施の形態を詳細に説明する。図1は本発明の電気脱イオン装置の実施の形態を示す模式的な断面図である。

[0016]

この電気脱イオン装置は、電極(陽極11、陰極12)の間に複数のアニオン交換膜13及びカチオン交換膜14を交互に配列して複数の濃縮室15と脱塩室16とを交互に形成し、脱塩室16及び濃縮室15にそれぞれカチオン交換樹脂10Aとアニオン交換樹脂10Bとの混合イオン交換樹脂を充填したものである。17は陽極室、18は陰極室である。

[0017]

本発明では、濃縮室15に充填した混合イオン交換樹脂のアニオン/カチオン 比を脱塩室16に充填した混合イオン交換樹脂のアニオン/カチオン比よりも大 きくすることにより、前述の如く、HCO3⁻やHSiO3⁻等のアニオンの移 動を速やかにしてアニオン交換膜13近傍の濃度分極を防止する。しかし、濃縮室15内の混合イオン交換樹脂のアニオン/カチオン比が過度に大きいと、濃縮室15内のカチオン交換膜14側の濃縮面においてカチオンの濃度分極が発生してしまうため、濃縮室15内の混合イオン交換樹脂のアニオン/カチオン比は75/25~95/5、特に80/20~90/10とすることが好ましい。なお、このアニオン/カチオン比とは、アニオン交換樹脂及びカチオン交換樹脂が再生型である場合の体積比に相当する。

[0018]

図1の電気脱イオン装置では、濃縮室15内のイオン交換体としてイオン交換 樹脂を用いているが、濃縮室15内に充填するイオン交換体としてはイオン交換 樹脂に限らず、イオン交換繊維、グラフト交換体等を用いることも可能である。 しかし、取り扱い性の点からイオン交換体としてはイオン交換樹脂を用いること が好ましい。また、イオン交換基を持たない不活性樹脂が一部混合していても良 いが、この場合には、不活性樹脂を除いたイオン交換体のアニオン/カチオン比 が上記範囲となるようにする。

[0019]

濃縮室15内に充填するイオン交換体としてイオン交換樹脂を用いる場合、イオン交換樹脂の架橋度はアニオン交換樹脂で3~8%、カチオン交換樹脂で5~10%程度とすることが好ましい。これはイオン交換樹脂の架橋度が小さいと強度が弱くなり、架橋度が大きいと電気抵抗が大きくなってしまうためである。

[0020]

濃縮室15内のイオン交換樹脂中のアニオン交換樹脂の比率が大きくなると、 長期的の運転では、劣化が進み、電気抵抗が上がってしまうことがある。即ち、 一般的に、例えば酸素存在下ではカチオン交換樹脂の酸化劣化よりも、アニオン 交換樹脂の劣化が先に起こると考えられる。従って、濃縮室15内のアニオン交 換樹脂の比率を高める場合、酸化劣化等にも強い樹脂である、熱安定性のあるア ニオン交換樹脂を用いることが好適である。

[0021]

電気脱イオン装置の給水は、一般的に市水等の原水を活性炭、逆浸透膜分離(

RO) 処理した水が用いられ、その電気伝導度は $3 \sim 10 \mu \text{ S/cm}$ 、CO 2 濃 度は $3 \sim 30$ p p m、シリカ濃度は $0.2 \sim 1.0$ p p m程度である。このよう な水の処理には、脱塩室16のイオン交換樹脂のアニオン/カチオン比は60/ 40~70/30程度とすることが望ましい。なお、脱塩室16内も、イオン交 換樹脂に限らず、イオン交換繊維等の他のイオン交換体を充填しても良い。

[0022]

このような本発明の電気脱イオン装置では、従来の電気脱イオン装置と同様に 、被処理水は濃縮室15及び脱塩室16に導入され、脱塩室16に流入した被処 理水中のイオンのうち、カチオンはカチオン交換膜14を透過して、また、アニ オンはアニオン交換膜13を透過して、それぞれ濃縮室15内に濃縮され、脱塩 室16から生産水として脱イオン水が得られる。一方、濃縮室15からは、イオ ンが濃縮された濃縮水が流出する。

[0023]

なお、陽極室17及び陰極室18にも電極水が通液されており、一般に、この 電極水としては、電気伝導度の確保のためにイオン濃度の高い濃縮室15の流出 水(濃縮水)が通液されている。

[0024]

即ち、濃縮室15から流出するイオンが濃縮された濃縮水は、通常、一部が水 回収率の向上のために、濃縮室15の入口側に循環され、一部が陽極室17の入 口側に送給され、残部が系内のイオンの濃縮を防止するために排水として系外へ 排出される。そして、陽極室17の流出水は、陰極室18の入口側へ送給され、 陰極室18の流出水は排水として系外へ排出される。

[0025]

このような処理において、前述の濃縮室15のアニオン交換膜13の濃縮面の 濃度分極、特にCO2、シリカ等の弱イオン成分の濃度分極は、脱塩室16に流 入するCO2、シリカ等の弱イオン成分が多いほど、また脱塩室16からアニオ ン交換膜13面を通して濃縮室15に移動するCO2、シリカ等の成分が多いほ ど、また電流密度が大きいほど発生しやすい。

[0026]

しかし、濃縮室15のイオン交換体のアニオン/カチオン比を脱塩室16のイ オン交換体のアニオン/カチオン比よりも大きくした本発明の電気脱イオン装置 では、これらの弱イオン成分の負荷が高くても、脱塩性能、運転安定性に優れる 電気脱イオン装置とすることができる。例えば、脱塩室16のアニオン交換膜1 3の有効面積(d m ²)に対する脱塩室16に流入する炭酸負荷量(m g - C O 2/h) が80以上、さらには250~300、脱塩室16のアニオン交換膜1 3 の有効面積(d m 2) に対する脱塩室に流入するシリカ負荷量(m g - S i O2/h)が8以上、さらには $15\sim25$ 、電流密度が300mA/dm 2 以上、 さらには600~1200mA/dm2としても、脱塩性能、電気抵抗等の観点 で安定した電気脱イオン装置が得られるため、電気脱イオン装置をより一層小型 化することができ、経済面においてもきわめて有効である。

[0027]

なお、本発明の電気脱イオン装置にあっては、陽極室17や陰極室18にもイ オン交換樹脂等のイオン交換体や導電体を充填しても良い。

[0028]

【実施例】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

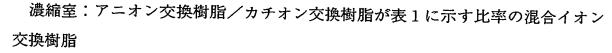
[0029]

実施例1

8枚の脱塩室(有効幅250mm、高さ400mm、厚さ各5mm)で構成さ れる電気脱イオン装置(処理水量1000L/h)の脱塩室及び濃縮室(厚さ2 . 5 mm) にそれぞれ下記の混合イオン交換樹脂を充填したものに、市水を活性 炭、RO処理した水を通水した。この給水の水質は、電気伝導度:10μS/c m、CO₂濃度:20ppm、SiO₂濃度:1ppmで、水温は10℃であっ た。また、この電気脱イオン装置の脱塩室のアニオン交換膜の有効面積(dm^2)は $10dm^2$ であった。

[0030]

脱塩室:アニオン交換樹脂/カチオン交換樹脂=7/3 (体積比) の混合イオ ン交換樹脂



[0031]

脱塩室の入り口水量を1000L/h、濃縮室の入り口水量を400L/hとし、濃縮室から流出した濃縮水のうち200L/hを系外へ排出し、50L/hを陽極室及び陰極室に順次通水して系外へ排出した。濃縮水の残部は濃縮水の入口側へ循環した。

[0032]

電流は8Aの条件で1ヶ月通水を行った。このときの通水条件は下記の通りであったが、1ヶ月後の生産水の比抵抗及び運転電圧は表1に示す通り、初期から変化なく安定していた。

[0033]

脱塩室のアニオン交換膜の有効面積(dm^2)に対する脱塩室通水水量(L/h)の比=12.5

脱塩室のアニオン交換膜の有効面積(dm^2)に対する脱塩室に流入する炭酸 負荷量($mg-CO_2/h$)= 250

脱塩室のアニオン交換膜の有効面積 (dm^2) に対する脱塩室に流入するシリカ負荷量 $(mg-SiO_2/h)=12.5$

電流密度 (mA/dm²) = 800

[0034]

実施例2~4、比較例1

濃縮室に充填する混合イオン交換樹脂のアニオン/カチオン比を表1に示す通りとしたこと以外は実施例1と同様にして通水を行い、通水1ヶ月後の生産水の 比抵抗と運転電圧を表1に示した。

[0035]



		濃縮室に充填したイオン交換樹脂 のアニオン/カチオン比 アニオン交換樹脂:カチオン交換樹脂 (体積比)	通水1ヶ月後	
			生産水の 比抵抗 (MΩ·cm)	運転電圧 (V)
実施例	1	8:2	15	86
	2	9:1	14	86
	3	7. 5:2. 5	15	90
	4	9. 5:0. 5	14	88
比較例	1	7:3	12	126
	2	6:4	11	134

[0036]

表1より、濃縮室に充填するイオン交換樹脂のアニオン/カチオン比を脱塩室に充填するイオン交換樹脂のアニオン/カチオン比よりも大きくすることにより、特に、濃縮室のアニオン交換樹脂:カチオン交換樹脂の体積比を8:2~9:1とすることにより、CO2、シリカ等の弱イオン成分の負荷が高い場合でも、優れた脱塩性能と運転安定性を得ることができることが分かる。

[0037]

【発明の効果】

以上詳述した通り、本発明によれば、 CO_2 、シリカ等の弱イオン成分の負荷が高い場合でも、優れた脱塩性能と運転安定性を得ることができる電気脱イオン装置が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

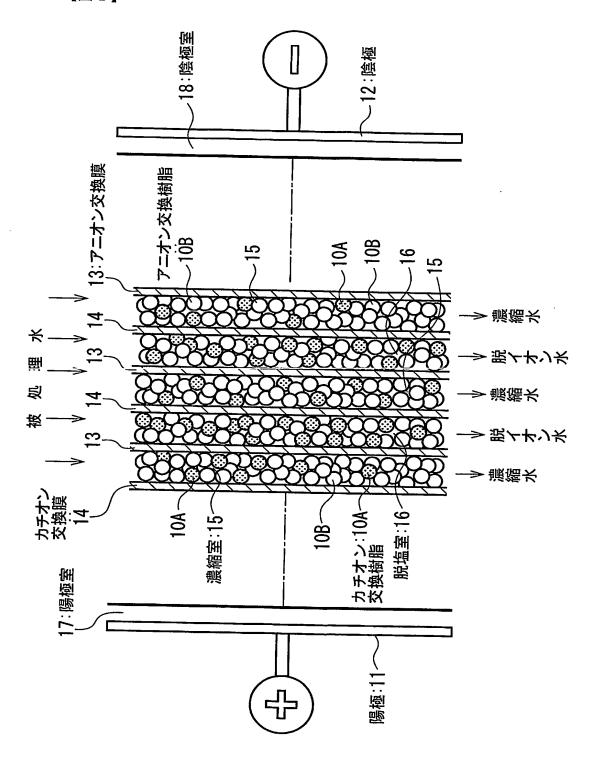
本発明の電気脱イオン装置の実施の形態を示す模式的な断面図である。

【符号の説明】

- 10A カチオン交換樹脂
- 10日 アニオン交換樹脂
- 11 陽極
- 12 陰極
- 13 アニオン交換膜
- 14 カチオン交換膜
- 15 濃縮室
- 16 脱塩室
- 17 陽極室
- 18 陰極室

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 CO_2 、シリカ等の弱イオン成分の負荷が高い場合でも、優れた脱塩性能と運転安定性を得ることができる電気脱イオン装置を提供する。

【解決手段】 陰極12と陽極11との間に、複数のアニオン交換膜13とカチオン交換膜14とを交互に配列して濃縮室15と脱塩室16とを交互に形成し、濃縮室15及び脱塩室16にイオン交換体を充填してなる電気脱イオン装置。濃縮室15内のイオン交換体のアニオン交換体/カチオン交換体充填比率が、脱塩室16内のイオン交換体のアニオン交換体/カチオン交換体充填比率よりも大きい。

【選択図】 図1

ページ: 1/E

認定・付加情報

特許出願の番号

特願2002-332672

受付番号

5 0 2 0 1 7 3 2 8 1 4

書類名

特許願

担当官

第六担当上席

0095

作成日

平成14年11月18日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成14年11月15日

次頁無

ページ: 1/E

特願2002-332672

出願人履歴情報

識別番号

[000001063]

1. 変更年月日 [変更理由]

1990年 8月10日 新規登録

住 所 名

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号

栗田工業株式会社